

L1 ANSWER 1 OF 3 WPINDEX COPYRIGHT 2006 THE THOMSON CORP on STN  
AN 2003-158959 [16] WPINDEX  
DNC C2003-041601  
TI Use of 5'-deoxy-5'-methylthioadenosine in cosmetic compositions for  
improving the appearance of the skin.  
DC D21 E13  
IN JENTZSCH, A; KOLTER, K; SPERLING, K  
PA (BADI) BASF AG; (JENT-I) JENTZSCH A; (KOLT-I) KOLTER K; (SPER-I)  
SPERLING

K  
CYC 33  
PI EP 1273285 A2 20030108 (200316) \* GE 14 A61K007-48  
R: AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC  
MK NL PT RO SE SI SK TR

DE 10132338 A1 20030116 (200316) A61K007-48  
JP 2003040729 A 20030213 (200321) 14 A61K007-00 <--  
US 2003068349 A1 20030410 (200327) A61K007-00  
CN 1395918 A 20030212 (200335) A61K007-48  
ADT EP 1273285 A2 EP 2002-14846 20020703; DE 10132338 A1 DE 2001-10132338  
20010704; JP 2003040729 A JP 2002-196499 20020704; US 2003068349 A1 US  
2002-187658 20020703; CN 1395918 A CN 2002-123809 20020704  
PRAI DE 2001-10132338 20010704  
IC ICM A61K007-00; A61K007-48  
ICS A61K007-02; A61K007-021; A61K007-06; A61K007-32; A61K031-52;  
C07H019-173

AB EP 1273285 A UPAB: 20030307  
NOVELTY - 5'-Deoxy-5'-methylthioadenosine (I) is used in cosmetic  
compositions for improving the appearance of the skin.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for a  
cosmetic composition for the skin, other than a tanning accelerator,  
comprising (I) and/or a salt of (I), optionally other cosmetic  
ingredients, and a carrier.

USE - The compositions are useful for improving the appearance of the  
skin, especially where the appearance has been altered by aging.

ADVANTAGE - (I) has a rejuvenating and revitalizing effect on the  
skin, has a positive effect on mitochondrial function, prevents and  
eliminates oxidative damage, improves skin moisture and/or elasticity,  
increases collagen and/or elastin biosynthesis, reduces wrinkles and  
imparts a fresher, more radiant complexion (no data given).

Dwg.0/0

FS CPI

FA AB; DCN

MC CPI: D08-B09A1; D08-B09A3; E06-D09

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-40729

(P 2 0 0 3 - 4 0 7 2 9 A)

(43) 公開日 平成15年2月13日 (2003.2.13)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
A61K 7/00		A61K 7/00	D 4C083
			M
			N
			R
			S
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全14頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2002-196499 (P 2002-196499)	(71) 出願人	595123069 ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャ フト ドイツ連邦共和国, ルートヴィッヒスハー フェン カール-ポッシュ-ストラーセ 38
(22) 出願日	平成14年7月4日 (2002.7.4)	(72) 発明者	アクセル イェンツシュ ドイツ連邦共和国 68167 マンハイム, ウーランドシュトラーセ 38
(31) 優先権主張番号	1 0 1 3 2 3 3 8 . 7	(74) 代理人	100091096 弁理士 平木 祐輔 (外2名)
(32) 優先日	平成13年7月4日 (2001.7.4)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 皮膚化粧用組成物における 5' -デオキシ-5' -メチルチオアデノシンの使用

(57) 【要約】

【課題】 皮膚の外観を改善するために、皮膚および／または毛髪美容上の処置をするための方法ならびに組成物を提供する。

【解決手段】 5' -デオキシ-5' -メチルチオアデノシンおよび／または化粧上許容されるその塩を含有する化粧用組成物を、皮膚の外観を改善するために有効な量で皮膚に塗布することを含む、皮膚の化粧上の処置方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシンおよび/または化粧上許容されるその塩を含有する化粧用組成物を、皮膚の外観を改善するために有効な量で皮膚に塗布することを含む、皮膚の化粧上の処置方法。

【請求項2】 加齢の結果として皮膚の外観が変化する、請求項1に記載の方法。

【請求項3】 前記組成物が少なくとも1種の化粧上許容される担体を含有する、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】 前記組成物が、当該組成物の総重量に基づいて、0.001~30重量%の量の5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシンを含有する、請求項1~3のいずれか1項に記載の方法。

【請求項5】 I) 5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシンおよび/または化粧上許容されるその塩、  
II) 場合により、少なくとも1種の他の化粧上活性な成分、および  
III) 化粧上許容される担体、を含有する、日焼けを促進する組成物を除く、皮膚化粧用組成物。

【請求項6】 前記組成物の総重量に基づいて、0.001~30重量%の量の前記成分Iを含有する、請求項5に記載の組成物。

【請求項7】 化粧品使用説明書を任意に付した、商業包装品の形態をとる、請求項5または6に記載の組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、皮膚の外観を改善するために5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシンを皮膚化粧用組成物において使用すること、そのような組成物、ならびに皮膚の化粧上の処置方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ヒトの皮膚は、治療を必要とするような皮膚疾患ではないが、それでもやはり本人にとっては改善が必要であるとみなされる変化を受けやすい。こうした変化には、例えば、老化過程が含まれ、そして内因性の過程（経時的な老化）と外因性の要因との区別をすることが可能である。さらに、例えば、皮膚の外観に、脂性肌や乾性肌などのような一時的または永続的な変化も生じるが、その正確な原因およびそれらに影響を与える要因は、多くの場合、完全に理解されているわけではない。

【0003】外因性の要因としては、例えば、日光もしくは同等のスペクトルを有する人工光源、およびそうした光の照射の結果として生じる化合物、例えば、不確定の、フリーラジカルまたはイオン性といった反応性の光化学反応生成物が挙げられる。しかしながら、上記の要因は、オゾン、フリーラジカル（例えばヒドロキシラジカル）、一重項酸素および他の反応性酸素もしくは窒素

化合物、タバコの煙、天然および合成毒素などのような、皮膚の自然な生理機能または形態に影響を与える、有害な、または反応性の化合物も包含する。こうした要因の結果として、例えば、皮膚細胞のDNAに、また皮膚の強度を担う細胞外マトリックスのコラーゲン、エラスチンおよびグリコサミノグリカン分子に、直接的な損傷がおこる可能性がある。さらに、有害な影響は、また一方で、皮膚の細胞それ自体に損傷を与える可能性もある。結果的に、例えば、皮膚の再生能力が低下する。生じる可能性のあるもう一つの帰結は炎症反応であるが、この場合、とりわけインターロイキン、プロスタグランジンおよびヒスタミンといった免疫調節化合物が何らかの役割を果たしている。

【0004】老化の結果、皮膚が薄くなり、表皮と真皮の網目構造が弱まり、細胞数および血管の補充が減少する。老化過程は細かいすじやしわの生成をもたらし、皮膚はガサガサして黄ばみ、たるみが生じ、さらに色素異常が起こる。

【0005】日光への暴露が、皮膚に多くの好ましくない影響を及ぼすことが知られている：紅斑、光感作、および免疫学的変化が初期急性反応の例であり、これに対して、光加齢および発癌は長期的影響を代表する。さらに、皮膚照射に続いて、マトリックスを劣化させる酵素が誘導されるが、この誘導は、例えばレチノイン酸のような低分子量化合物によって低減することができることが知られている。紫外線のさらに深刻な影響は、皮膚に日焼け細胞（サンバーンセル）が出現することである。その結果、炎症反応を誘発または増強する壊死作用が生じる可能性がある。

【0006】同じ要因が毛髪にも作用し、その場合損傷が生じる可能性もある。髪の毛が傷んで、弾力性や光沢がなくなり、また、毛髪の表面構造が損傷を受ける。

【0007】したがって、化粧用組成物の性質は多数の要件を課せられる。例えば、当該組成物は、特に、フリーラジカル捕捉作用、抗炎症作用、もしくは保湿作用を有するべきであり、当該組成物はマトリックス劣化酵素の活性を抑制または低下させるべきであり、かつ/または、新しいコラーゲン、エラスチンおよび/またはプロテオグリカンの合成を調節すべきである。

【0008】W0-A-97/30713は、ストレス、特に酸素欠乏（例えば、ex vivoでは、細胞を保存する間に、たとえば移植のために器官を保存する間に発生し、in vivoでは、様々な手術による介入の場合に起こる）、の結果として生じる細胞の不可逆的な変化を阻害するための組成物について述べている。これらの組成物は少なくとも1種の生理的に適合するプリン誘導体、望ましくはプリンリポシドを含有する。細胞を保存するための組成物のみならず、食品用の組成物も記載されている。しかしながら、こうした組成物の局所適用（外用）は述べられていない。

【0009】EP-A-0 526 866は、虚血治療用の医薬組成物を調製するために5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシンのようなアデノシン化合物を利用することを記述している。

【0010】EP-A-0 352 609は、免疫賦活作用を有する医薬組成物を調製するために5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシンのようなアデノシン誘導体を利用することに関する。

【0011】EP-A-0 184 248は、中心および末梢血管拡張作用、抗血小板凝集作用、抗炎症作用、鎮痛作用および解熱作用を有する、5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシンと長鎖スルホン酸との塩を記載している。

【0012】US 4,373,097は、5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシンのようなアデノシン誘導体の調製方法、およびそれらの抗炎症、鎮痛および解熱作用を記載している。

【0013】R. TritapepeおよびC. Pozziは、Acta Therapeutica 15, 1989, pp. 299-311において、たとえば表在性静脈炎、急性静脈血栓症、静脈瘤および静脈瘤性潰瘍といった静脈障害の局所治療への5'-メチルチオアデノシンの利用について記述した。5'-メチルチオアデノシンの化粧品への利用は述べられていない。

【0014】G. Pintoらは、Drug Invest 4 (3), 1992, pp. 205-214において、慢性静脈不全、痔および表在性静脈炎の症状を治療するために5'-メチルチオアデノシンを局所適用することを報告している。化粧品への利用はやはり報告されていない。

【0015】M. A. Cerriらは、European Journal of Pharmacology, 232, 1993, pp. 291-294において、サイトカインの産生および付着抗原の内皮での発現の、5'-メチルチオアデノシンによる阻害を記述している。

【0016】EP-A-0 191 561は、アデノシンまたはアデノシン誘導体、たとえば5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシンを活性成分として含有する、鱗食もしくは歯周炎に対する組成物を記載している。

【0017】EP-A-0 387 757は、脱毛症の人に発毛を促すための経口用および局所用医薬組成物の調製に5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシンを利用することについて述べている。

【0018】EP-A-0 387 756は、頭部の過剰な皮脂腺分泌、ならびに、それに伴うふけの発生および皮膚の痒みの低減に適した医薬組成物における5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシンの利用に関する。この組成物は経口および局所適用に適している。

【0019】WO-A-94/14428は、哺乳類の発毛を低下させる方法を記載するが、この場合、有効量のスルフィド活性化合物を含有する組成物を皮膚に塗布する。このスルフィド活性化合物は、5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシンとすることができる。

【0020】WO 98/15276は、メラニン生成調節物質を

含有する有効量の医薬製剤を適用することによって、皮膚または毛髪におけるメラニン生成を調節する方法を記載している。この調節物質は5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシンのようなアデノシン-2受容体アンタゴニストとすることができる。

【0021】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、皮膚の外観を改善するために好適な、皮膚および/または毛髪美容上の処置方法を提供することである。この方法は、より詳細には、皮膚の外見上の、加齢によって引き起こされる美容上好ましからざる変化への対処に適していなければならない。さらに、意図するところは、皮膚および毛髪の損傷、および/または皮膚の外見上の好ましからざる変化を可能な限り防ぐことである。

【0022】

【課題を解決するための手段】この課題は、意外にも、5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシンを皮膚化粧品用組成物に使用することによって達成されることが見出された。

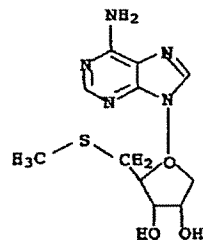
【0023】

【発明の実施の形態】本明細書で、「皮膚の外見上の改善」とは、皮膚の外見上で、なんらかの肯定的な美容上の変化、もしくはユーザーによって肯定的とみなされるなんらかの美容上の変化を意味すると考えられる。美容上好ましからざる、皮膚の外見上の変化に対処するための本発明による使用は、基本的にはユーザー側の審美的な考慮事項から生じる使用に関わる。この使用目的は、基本的には、医学的治療上の考慮事項から生じる用途とは関連せず、またはごくわずかな程度の関連のみである。本発明による使用は、発毛の促進または低下を対象とせず、また、皮膚の日焼けを増進するための局所組成物、および物理的バリアーの意味では、皮膚を紫外線から保護するための局所組成物（光保護組成物）への利用も対象としない。しかしながら、本発明の用途は、特に、日光的作用によって（同時に）起こる可能性のある皮膚の変化に美容上処置することを対象とする。

【0024】「5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシン」という用語は、本発明においては、式Iの化合物を指している。

【0025】

【化1】



【0026】式Iの化合物は、5'-メチルチオアデノシ

ン、MTA、7-[テトラヒドロ-3,4-ジヒドロキシ-5-(メチルチオメチル)-2-フリル]アデノシン、およびビタミンLとも呼ばれている。

【0027】式Iの化合物は純粋な光学異性体の形で、または混合物として使用可能である。

【0028】本発明による上記の使用は、化粧上許容される塩も包含する。5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシンの化粧上許容される好ましい塩は、酸付加塩である。

【0029】この酸付加塩は、例えばリン酸のような無機酸との塩、または下記のようなカルボン酸との塩を包含する。すなわち、カプリル酸、ベラルゴン酸、カプリン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、ノナデカン酸、アラキドン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、セロチン酸、メリシン酸、パルミトレイン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、エリオステアリン酸といった、モノ不飽和またはポリ不飽和C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>-モノカルボン酸、および乳酸のようなヒドロキシカルボン酸、クエン酸のような多価カルボン酸、ならびにそれらの混合物である。

【0030】5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシンおよびその塩は、有利な方法で、ケラチン表面（すなわち、個体、望ましくは哺乳類、特にヒト、有用動物または家畜の皮膚および、例えば毛髪、爪などのような皮膚付属器）の損傷を防止し、治療するのに適している。この場合、ボディーケア組成物、メイクアップ化粧品などのような化粧用組成物の形で使用されるが、これらは一般に処方箋を必要としない。これは、皮膚疾患（皮膚病）を治療するための医薬を意味すると考えられる皮膚科用薬剤の形での適用とは区別されるべきである。

【0031】5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシンおよび/またはその塩をベースとした化粧品は、酸化過程に対して、光や反応性化合物によって引き起こされる過程に対して、こうした過程によって直接または間接的に引き起こされる損傷に対して、効果的な保護を提供する。好都合なことに、それらは、皮膚および毛髪に対する美容上のまたは皮膚科的变化、例えば皮膚の老化、皮膚の潤いの喪失、皮膚の弾力性の喪失、しわやすじができた、または色素異常やしみが生じることに対処するために好適である。

【0032】さらに、本発明は、にきびや脂性肌のような皮膚の外見上の好ましくない変化を化粧によって処置し、または予防するための使用に関する。

【0033】5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシンは、特に好ましくは、加齢の結果として変化した皮膚の外観を手入れするための皮膚化粧用組成物に使用するために適している。MTAは、例えば皮膚の若返りと活性化のために役立つ。有利なことに、活力を与える効果も、通常、認められる。より詳細には、5'-デオキシ-5'-

メチルチオアデノシンは、ミトコンドリアの機能に対してプラスの効果がある。驚くべきことに、このようにして、皮膚の酸化的損傷を防ぐだけでなく、すでにある損傷を、少なくとも部分的には、修復することができる。本発明にしたがって使用する場合には、皮膚の水分量、および/または弾力性の改善が報告されている。5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシンの使用は、また、コラーゲンおよび/またはエラスチンのなご一層の合成を増加させる。これによって、一般に、少なくともある程度はすじが平らになり、顔の色つやが一層輝いて生き生きと見える。概して、上記の有利な効果には、全体的に「若々しい」肌を有するという前向きな主観的感覚が付随する。

【0034】5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシンをベースにした化粧品はまた、皮膚または毛髪のトリートメント、ケア、およびクレンジングに適しており、さらに化粧品の中のメイクアップ製品として使用することができる。5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシンを用いた皮膚化粧用組成物は、一般に、少なくとも1種の化粧上許容される担体を含有する。適当な担体を下記に示す。これらは活性成分の0.001重量%~30重量%を占める。その組成は、例えば活性物質が角質層を通過する浸透性、およびそれが皮膚に貯留する能力によって決まる。

【0035】望ましい実施形態によれば、5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシンおよび/またはその塩の本発明による適用を、一定期間にわたって、例えば化粧品の形で、規則的な塗布によって行なうことが有利である。上記は要求される目的によって決まり、すなわち、目的が皮膚に蓄積することであるならば、期間はユーザーの生存期間にわたって延長することができるが、最大3ヶ月が望ましく、1週間から2ヶ月が特に望ましい。日焼け後の塗布の場合は、本発明のための適用持続期間は、1回の塗布であるが、少なくとも1日が望ましく、3日から3ヶ月がより望ましく、1~2週間が特に望ましい。

【0036】本発明の目的上、0.1 μg/cm<sup>2</sup>~2 mg/cm<sup>2</sup>の量の5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシンを含む化粧品を、1週間に1回から1日4~5回、望ましくは1週間に3回から1日3回、特に望ましくは1日1~2回、局所に塗布することが望ましい。活性成分の量および割合は、活性成分に基づいているが、塩および誘導体に関しては適当に換算する必要がある。

【0037】日焼け後の塗布を目的とした5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシンの投与形態、および任意に追加する活性成分は、こうした物質を速やかに皮膚内に浸透させる浸透性を有することが有利である。他方では、「プレコンディショニング」を特徴とする適用に関しては、通常は迅速な浸透は重要でなく、これに対して、皮膚に蓄積する能力が有用である。

【0038】驚くべきことに、本発明に係る使用の場合、早期老化した皮膚（例えばしわ、しみ、毛細血管拡張症、色素異常）および／または早期老化した皮膚付属器；光照射によって誘起された皮膚の損傷または光照射によって誘起された皮膚および／または皮膚付属器の不利な変化；環境（オゾン、フリーラジカル、一重項酸素、反応性酸素または窒素化合物、タバコの煙、毒素）によって引き起こされた皮膚の損傷または環境によって引き起こされた皮膚および／または皮膚付属器の不利な変化；光感受性、炎症性、紅斑性、アレルギー性または自己免疫反応性の皮膚および／または皮膚付属器の変化（特に、にきび、脂性または乾性肌、角化症、酒さ、皮膚病、アトピー性湿疹、脂漏性湿疹、光線皮膚症、多型光線皮膚症）；皮膚および／または皮膚付属器の不完全、過敏または機能低下状態；掻痒、乾皮症および角質層バリアー障害、および／または脱毛症および育毛不良を効果的に処置し、また予防もすることが可能である。

【0039】しかしながら、また、5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシンおよび／またはその塩を含む新規化粧品の適用は、驚くべきかつ予見できない方法で、敏感でひりひりする皮膚を鎮めるのに役立つ。これはさらに、特に機能が不完全であるかまたは低下した皮膚の状態の場合には、コラーゲン、ヒアルロン酸およびエラスチンの合成を調節し、DNA合成を刺激し、マトリックス分解酵素（とりわけマトリックスメタロプロテイナーゼ）の転写および翻訳を調節し、細胞の再生および皮膚の再生を増加させ、そしてDNA、脂質および／またはタンパク質のための皮膚固有の防御および修復機構を増進するために役立つ。5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシンはまた、外科的介入における術後療法のために、より具体的には、皮膚の刺激の影響を弱めるために、そして損傷した皮膚の再生プロセスを促進するために、化粧用組成物として使用することができる。

【0040】本発明に係る使用に関して、本発明の化粧品は、化粧品分野において慣例的なように、十分な量が皮膚および／または毛髪に塗布される。

【0041】例えば、5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシンまたはその塩は、皮膚を洗浄するための化粧用組成物、例えば浴用石鹸、化粧石鹸、固形石鹸、透明石鹸、高級石鹸、脱臭石鹸、クリーム石鹸、ベビーソープ、皮膚保護用石鹸、研磨用洗剤、合成洗剤、液体石鹸、糊状石鹸、軟石鹸、ペースト状洗剤、液体洗剤、シャワー用および浴用製品、例えば洗浄ローション、シャワー用品、シャワージェル、泡風呂、クリーム泡風呂、オイルバス、浴用エッセンス、スクラブ剤、in-situ製品、シェービングフォーム、シェービングローション、シェービングクリームとして使用される。

【0042】5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシンは、皮膚用化粧品、たとえばW/OまたはO/Wスキนครリームおよびボディークリーム、デイクリームおよびナイト

クリーム、アイクリーム、日焼け後用品、ハンドケア製品、フェイスクリーム、複合乳液、ジェル、マイクロエマルジョン、リポソーム製品、ニオソーム製品、しわとりクリーム、フェースオイル、リボジェル、スポーツジェル、保湿クリーム、美白クリーム、ビタミンクリーム、スキンローション、ケアローション、アンプル、アフターシェーブローション、ひげ剃り用ローション、保湿ローション、セルライトクリーム、脱色用組成物、マッサージ製品、ボディパウダー、フェイストニック、フェイスマスク、デオドラント化粧品、制汗剤、ノーズストリップ（nose strip）、にきび防止用組成物、リベレント剤、シェービング組成物、個人衛生用組成物、フットケア組成物、ベビーケア組成物などにも適している。

【0043】さらに、5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシンまたはその塩は、ヘアケア化粧用組成物にも使用できる。これには、例えば、ヘアトリートメント、ヘアローション、ヘアリンス、頭髮用乳液、枝毛用の液体、ヘアパーマ用中和剤、ホットオイルトリートメント剤、コンディショナー、セットローション、シャンプー、ヘアーティントおよび染料、ヘアスプレー、ブロー用ローション、ブローセット用組成物、つや出しスプレー、プリリアンティーン（ヘアオイル）、ヘアスタイリング製品、ヘアートニックなどがある。

【0044】5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシンまたはその塩は、メイクアップ化粧用組成物に使用するためにも好適である。これには、例えば、メーキャップ、パウダー、頬紅、アイシャドウ、コールドペンシル、アイライナー、目元用ファンデーションクリーム、口紅、アイブローペンシル、リップライナーペンシル、スティック型コンシーラー、舞台用メーキャップ、マスカラ、カラーマスカラ、メーキャップ落とし用の製品などがある。

【0045】化粧品または衛生用品は、用途分野に応じて、スプレー（ポンプスプレーまたはエアゾール噴霧剤）、フォーム、ジェル、ジェルスプレー、ローション、クリーム、ムース、軟膏、懸濁液、または粉末として調製することができる。

【0046】5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシンまたはその塩を、場合によってはさらに他の活性成分と共に、カプセルに封入した形で使用することも好都合である。例えば、セルロースカプセル封入としてゼラチン膜中にポリアミドと共に、またはニオソーム、ワックスマトリックス中にシクロデキストリンと共に、あるいはリポソームにカプセル封入する。

【0047】製品は、こうした製品に慣例的に使用されるような化粧品助剤を含んでもよい。例えば、防腐剤、殺菌剤、香料、消泡剤、色素、顔料、増粘剤、界面活性剤、乳化剤、柔軟剤、表面処理剤、脂肪、油、ワックスまたは他の化粧品や皮膚科用製剤の慣例的な成分（アル

10

20

30

40

50

コール、ポリオール、ポリマー、気泡安定剤、可溶化剤、電解質、有機酸、有機溶媒、またはシリコン誘導体)がある。

【0048】上記の活性成分に加えて、製品はさらに、その作用を補完または増強するために、抗酸化作用、フリーラジカル捕捉作用、肌の保湿もしくは保湿維持作用、抗紅斑性作用、抗炎症作用、または抗アレルギー作用を有する化合物を含んでもよい。より具体的には、こうした化合物は、ビタミン類、植物抽出物、 $\alpha$ -および $\beta$ -ヒドロキシ酸、セラミド、抗炎症性物質、抗菌性物質、およびUV-フィルタリング物質、ならびにそれらの誘導体および混合物からなる群から選択することができる。

【0049】酸化防止剤は下記から選択されることが有利である:すなわち、アミノ酸(例えば、グリシン、ヒスチジン、チロシン、トリプトファン)およびその誘導体、イミダゾール類(例えば、ウロカニン酸)およびその誘導体、ペプチド(例えばD,L-カルノシン、D-カルノシン、L-カルノシン)およびその誘導体(例えば、アンセリン)、カロテノイド類、カロテン類(例えば、 $\alpha$ -カロテン、 $\beta$ -カロテン、リコピン)およびその誘導体、クロロゲン酸およびその誘導体、アウロチオグルコース、プロピルチオウラシルおよび他のチオール類(例えば、チオレドキシン、グルタチオン、システイン、シスチン、シスタミン、およびこれらのグリコシル、N-アセチル、メチル、エチル、プロピル、アミル、ブチルおよびラウリル、バルミトイル、オレイル、 $\gamma$ -リノレイル、コレステリルおよびグリセロールエステル)ならびにそれらの塩、チオジプロピオン酸ジラウリル、チオジプロピオン酸ジステアリル、チオジプロピオン酸およびその誘導体(エステル、エーテル、ペプチド、脂質、ヌクレオチド、ヌクレオシドおよび塩)、および非常に低い許容量(たとえば $\mu\text{mol}$ から $\mu\text{mol/kg}$ )のスルホキシイミン化合物(例えば、ブチオニンスルホキシイミン、ホモシステインスルホキシイミン、ブチオニンスルホン、ペンタ-、ヘキサ-、ヘプタチオニンスルホキシイミン)、および、また、(金属)キレート剤(例えば、 $\alpha$ -ヒドロキシ脂肪酸、バルミチン酸、フィチン酸、ラクトフェリン)、 $\alpha$ -ヒドロキシ酸(例えば、クエン酸、乳酸、リンゴ酸)、フミン酸、胆汁酸、胆汁抽出物、ビ

40  
40  
50

ルルピン、ビリベルジン、EDTA、EGTAおよびその誘導体、不飽和脂肪酸およびその誘導体(例えば、 $\gamma$ -リノレン酸、リノール酸、オレイン酸)、葉酸およびその誘導体、ユビキノンおよびユビキノールおよびその誘導体、ビタミンCおよび誘導体(例えば、アスコルビン酸バルミテート、アスコルビン酸ホスフェートマグネシウム、アスコルビン酸アセテート)、トコフェロールおよび誘導体(例えば、ビタミンEアセテート)、ビタミンAおよび誘導体(ビタミンAバルミテート)、ベンゾイン

体、ブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソール、ノルジヒドログアヤシン酸、ノルジヒドログアヤレチン酸、トリヒドロキシブチロフェノン、尿酸およびその誘導体、マンノースおよびその誘導体、ごま油、セサモリン、亜鉛およびその誘導体(例えば、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZnS}$ 、 $\text{O}_2$ )、セレンウムおよびその誘導体(例えば、セレノメチオニン)、スチルベン及びその誘導体(例えば、スチルベンオキシド、トランス-スチルベンオキシド)、および本発明に適当な上記活性成分の誘導体(塩、エステル、エーテル、糖、ヌクレオチド、ヌクレオシド、ペプチドおよび脂質)。

【0050】酸化防止剤は、単独で、または混合物として使用することができる。製品に使用する抗酸化剤の量は、単独もしくは混合物として、製品の総重量に基づいて、0.001~30重量%が望ましい。

【0051】さらに、製品はUV-Bおよび/またはUV-A領域のUV光を吸収する物質を含むことが望ましい。適当なUVフィルターには、例えば、2,4,6-トリアリール-1,3,5-トリアジン類ならびにその混合物があるが、ここでアリール基は、いずれの場合も、少なくとも1つの置換基を有することが可能であり、その置換基は、ヒドロキシル、アルコキシ、具体的にはメトキシ、アルコキシカルボニル、特にメトキシカルボニルおよびエトキシカルボニルから選択することが望ましい。また、4-アミノ安息香酸エステルも適しているが、このアミノ基は、場合によりアルキル化またはアルコキシ化されていてもよい。このようなエステルとしては、例えばN,N-ジメチル-4-アミノ安息香酸イソオクチルが挙げられる。2-ヒドロキシ安息香酸エステル、例えば、そのイソオクチルエステル、も好適である。さらに適当なUVフィルターは、2,4,6-トリアニリノ-( $\alpha$ -カルボ-2'-エチルヘキシル-1'-オキシ)-1,3,5-トリアジン、3-イミダゾール-4-イルアクリル酸およびそのエチルエステル、 $\alpha$ -アミノ安息香酸メンチル、p-アミノ安息香酸グリセリル、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン(ジオキシベンゾン)、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-4-メチルベンゾフェノン(Mexenon(登録商標))、トリエタノールアミンサリチル酸エステル、ジメトキシフェニルグリオキサール酸、3-(4'-スルホ)ベンジリデンボルナン-2-オンおよびその塩、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-メチレンビス-[6(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル-4-(1,1,3,3-テトラメチルブチル)フェノール)、2,2'-(1,4-フェニレン)-ビス-1H-ベンズイミダゾール-4,6-ジスルホン酸およびそのナトリウム塩、2,4-ビス[4-(2-エチルヘキシルオキシ)-2-ヒドロキシ]フェニル-6-(4-メトキシフェニル)-(1,3,5)-トリアジン、3-(4-メチルベンジリデン)-カンファー、ポリエトキシエチル4-ビス(ポリエトキシ)パラアミノベンゾエート、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンおよび/または2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン-5,5'-ジナトリウ



ムスルホネートである。

【0052】本発明の新規活性成分と組み合わせて使用可能な上記UVフィルターの例示が限定を意図するものではないことは当然である。

【0053】全範囲の紫外線から皮膚を保護する化粧品を提供するために、フィルター物質の総量は、製品の総重量に基づいて、通常、0.1重量%~30重量%であるが、0.5~15重量%が望ましく、とりわけ1~10重量%が望ましい。

【0054】脂質相を用いる場合には、これは下記から選択することが望ましい：鉱油、ミネラルワックス、分枝および/または非分枝の炭化水素および炭化水素ワックス、飽和および/または不飽和で、分枝および/または非分枝の $C_{12}$ - $C_{24}$ -アルカンカルボン酸のトリグリセリド；合成、半合成または天然の油、例えば、オリーブ油、パーム油、アーモンド油または混合物；油、脂肪またはワックス；飽和および/または不飽和で、分枝および/または非分枝の $C_{12}$ - $C_{24}$ -アルカンカルボン酸と、飽和および/または不飽和で、分枝および/または非分枝の $C_{12}$ - $C_{24}$ -アルコールとのエステル、芳香族カルボン酸と、飽和および/または不飽和で、分枝および/または非分枝の $C_{12}$ - $C_{24}$ -アルコールとのエステル、例えば、ミリスチン酸イソプロピル、ステアリン酸イソプロピル、ステアリン酸ヘキシルデシル、オレイン酸オレイル；上記エステルの合成、半合成および天然の混合物、例えば、ホホバ油、安息香酸アルキルまたはシリコーン油、例えばシクロメチコン、ジメチルポリシロキサン、ジエチルポリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサンおよびその混合物またはジアルキルエーテル。

【0055】水相を使用する場合には、製品は、水と混和する溶媒の場合によっては追加して含んでもよく、そのような溶媒としては、 $C_1$ - $C_{12}$ -、望ましくは $C_1$ - $C_6$ -アルコール、-ジオールまたは-ポリオール、およびそのエーテル、望ましくはエタノール、イソプロパノール、プロピレングリコール、グリセロール、エチレングリコールモノエチルエーテルなどがある。

【0056】適当な乳化剤は、ポリグリセロールエステル、ソルビタンエステルまたは部分的にエステル化されたグリセリドといった、周知のW/OおよびO/W乳化剤が望ましい。

【0057】適当な可溶化剤は、具体的には、エトキシル化ソルビタンエステル、エトキシル化ラノリンアルコールおよびエトキシル化ヒマシ油である。

【0058】製品において慣例的に用いられる天然および合成増粘剤またはゲル生成剤は、架橋されたポリアクリル酸およびその誘導体、多糖（キサンタンガムもしくは

#### 化粧品の例

調合品タイプ	使用分野	実施例番号
O/Wエマルジョン	柔軟化粧水	1
W/Oエマルジョン	保護用ハンドクリーム	2

はアルギン酸塩など）、カルボキシメチルセルロースもしくはヒドロキシカルボキシメチルセルロース、親水コロイド（アラビアゴムもしくはモンモリロナイト鉱物（例えばベントナイト）など）、または脂肪アルコール、ポリビニルアルコールおよびポリビニルピロリドンである。

【0059】エアゾールに適した噴霧剤は、従来の噴霧剤、例えばプロパン、ブタン、ペンタン、ジメチルエーテルなどである。

【0060】本発明はさらに、日焼けを促進する組成物、およびそれに起因する日焼け止め用組成物を除いて、皮膚化粧用組成物を提供するが、これは  
I) 5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシンおよび/またはその化粧上許容される塩、

II) 場合により、少なくとも1種の他の化粧上活性な成分、および

III) 化粧上許容される担体、を含むものである。

【0061】除外された日焼け止め用組成物は、本発明においては、特に日光のUV-B成分によって引き起こされる皮膚および/または毛髪に直接の損傷を避けるために、皮膚および/または毛髪を日光に曝す直前に塗布する組成物を意味するものとする。

【0062】かかる組成物は、組成物の総重量に基づいて、0.001~30重量%、特に0.01~25重量%の成分I)を含むことが望ましい。

【0063】適当な成分II)およびIII)に関しては、上述した記載を参照されたい。

【0064】本発明はさらに、5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシンをベースにした少なくとも1つの組成物を含み、場合によっては同時に化粧品使用説明書を付した商業包装品の形の組成物を提供する。

【0065】当然、本発明の商業包装品が、別の調製品、より具体的には、活性成分を含有する特定の調製品、および上記の内容を越える総合的な説明書をさらに含んでもよいことは理解されるであろう。

【0066】さらに、本発明は、皮膚の化粧上の処置方法を提供するが、ここで、5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシンおよび/またはその化粧上許容される塩を含む化粧品は、皮膚の外観を改善するために有効な量で皮膚に塗布される。

【0067】

【実施例】以下の実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0068】

13

14

	サンケアローション	3
複合エマルジョン	W/O/W乳液	4
マイクロエマルジョン	マイクロエマルジョン	5
親水性ゲル	リボソームジェル	6
親油性ゲル	つやなしオイルジェル	7
	オイルジェル	8
スティック状調合品	日焼け止め用リップスティックバーム	9
水性化粧品	クーリングボディスプレー	10
メイク用化粧品	メイクアップ用品	11
	リキッドメイクアップ用品	12
オイル	サンケアオイル	13
ボディー洗浄剤	顔用ディープクレンジング	14
髪を洗い流すアフター	コンディショナー	15
トリートメント		
髪に残るアフター	ヘアワックス	16
トリートメント		
	ふけ取り用ヘアトニック	17
エアゾール	足用消臭スプレー	18
	ヘアスプレー	19

20

【0069】

化粧品の実施例実施例1：柔軟化粧水

	重量%
セテアレス-6（脂肪アルコールとエチレンオキシドの 反応生成物）およびステアリルアルコール	2.50
セテアレス-25（脂肪アルコールとエチレンオキシドの 反応生成物）	2.50
硬化ココナツ脂肪グリセリド	1.50
ポリエチレングリコール(40 E0ユニット)-ドデシル グリコールコポリマー	3.00
ジメチコン	3.00
フェネチルジメチコン	2.00
シクロメチコン	1.00
オクタン酸セテアリル	5.00
アボカド油	1.00
スイートアーモンド油	2.00
小麦胚芽油	0.80
パンテノールUSP	1.00
フィタントリオール	0.20
酢酸トコフェリル	0.30
プロピレングリコール	5.00
香料	適量
防腐剤	適量
5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシン	適量
水	69.20

【0070】

実施例2：保護用ハンドクリーム

	重量%
セテアリルアルコール	1.00
ステアリン酸グリセリル	1.50

15	16
ステアリルアルコール	1.50
バルミチン酸セチル	2.00
酢酸トコフェリル	0.50
ジメチコン	8.00
セテアレス-6 (脂肪アルコールとエチレンオキシドの 反応生成物) およびステアリルアルコール	3.00
メトキシケイ皮酸オクチル	5.00
プロピレングリコール	8.00
パンテノール	1.00
月見草油	3.00
エトキシ化硬化ヒマシ油(7 E0)	6.00
オレイン酸グリセロール	1.00
フェネチルジメチコン	3.00
蜜ろう	1.50
キャロブガム (carob gum)	0.80
シルクパウダー	0.80
防腐剤	適量
香料	適量
ホウ砂	0.10
5' -デオキシ-5' -メチルチオアデノシン	適量
水	52.30

【0071】

実施例3：複合乳液

	重量%
鉱油	7.50
オクタン酸セテアリル	2.50
ステアリン酸アルミニウム	0.25
ステアリン酸マグネシウム	0.25
微結晶ワックスH	0.50
セテアリルアルコール	1.00
ラノリンアルコール	1.50
ミネラルアルコールおよびラノリンアルコール	1.50
エトキシ化硬化ヒマシ油(7 E0)	0.75
ポリエチレングリコール(40 E0)-ドデシルグリコールコポリマー	2.00
セテアレス-6 (脂肪アルコールとエチレンオキシドの 反応生成物) およびステアリルアルコール	2.00
セテアレス-25 (脂肪アルコールとエチレンオキシドの 反応生成物)	2.00
トリラウレス-4ホスフェート	1.00
ヒドロキシエチルセルロース	0.20
プロピレングリコール	7.50
硫酸マグネシウム	0.25
5' -デオキシ-5' -メチルチオアデノシン	適量
水	69.30

【0072】

実施例4：マイクロエマルション

	重量%
セテアレス-25 (脂肪アルコールとエチレンオキシドの 反応生成物)	13.00
ヤシ油脂肪酸グリセリル (7 E0)	20.00

【0073】	<p>17</p> <p>オクチルドデカノール</p> <p>防腐剤</p> <p>5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシン</p> <p>水</p>	<p>18</p> <p>5.00</p> <p>適量</p> <p>適量</p> <p>62.00</p>
【0074】	<p><u>実施例5：リボソームジェル</u></p> <p>エトキシシル硬化ヒマシ油 (40 E0)</p> <p>ピサボロールrac.</p> <p>プロピレングリコール</p> <p>パンテノール</p> <p>水および酢酸トコフェリルおよびポリソルベート80および</p> <p>カプリル酸／カプリン酸トリグリセリドおよびレシチン</p> <p>防腐剤</p> <p>香料</p> <p>カルボマー</p> <p>5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシン</p> <p>トリエタノールアミン</p> <p>水</p>	<p>重量%</p> <p>1.00</p> <p>0.10</p> <p>8.00</p> <p>0.50</p> <p>3.00</p> <p>適量</p> <p>適量</p> <p>0.50</p> <p>適量</p> <p>0.70</p> <p>86.30</p>
【0075】	<p>20</p> <p><u>実施例6：つやなしオイルジェル</u></p> <p>二酸化ケイ素</p> <p>ジメチコン</p> <p>オクタン酸セテアリル</p> <p>カプリル酸／カプリン酸トリグリセリド</p> <p>フェネチルジメチコン</p> <p>鉱油</p> <p>スイートアーモンド油</p> <p>フィタントリオール</p> <p>5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシン</p> <p>トコフェロール</p> <p>香料</p>	<p>重量%</p> <p>5.00</p> <p>10.00</p> <p>40.00</p> <p>8.00</p> <p>2.00</p> <p>28.50</p> <p>5.00</p> <p>0.30</p> <p>適量</p> <p>0.50</p> <p>1.00</p>
【0076】	<p><u>実施例7：オイルジェル</u></p> <p>二酸化ケイ素</p> <p>ジメチコン</p> <p>オクタン酸セテアリル</p> <p>カプリル酸／カプリン酸トリグリセリド</p> <p>ミリスチン酸イソプロピル</p> <p>フェネチルジメチコン</p> <p>鉱油</p> <p>ホホバ油</p> <p>フィタントリオール</p> <p>5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシン</p> <p>トコフェロール</p> <p>香料</p>	<p>重量%</p> <p>5.00</p> <p>10.00</p> <p>30.00</p> <p>10.00</p> <p>5.00</p> <p>5.00</p> <p>28.20</p> <p>5.00</p> <p>0.30</p> <p>適量</p> <p>0.50</p> <p>1.00</p>
	<p><u>実施例8：クーリングボディスプレー</u></p>	

## 重量%

エトキシ化硬化ひまし油 (40 E0)	2.00
乳酸メンチル	0.20
アルコール	5.00
ヤシ油脂肪酸グリセリル (7 E0)	2.00
ウィッチヘーゼル	5.00
アラントイン	0.10
ビスボロールrac.	0.20
プロピレングリコール	5.00
パンテノールUSP	0.50
乳酸 (80%濃度)	0.20
5' -デオキシ-5' -メチルチオアデノシン	適量
香料	適量
水	79.80

【0077】

実施例9：メイクアップ用品

## 重量%

セテアレス-6 (脂肪アルコールとエチレンオキシドの 反応生成物) およびステアリルアルコール	9.00
ジメチコン	5.00
オクタン酸セテアリル	8.00
マカデミアナッツ油	5.00
プロピレングリコール	5.00
水	53.00
Sicovit ホワイトE 171	8.00
Sicomet ブラウン70 13E 3717	2.00
5' -デオキシ-5' -メチルチオアデノシン	適量
香料	適量
3-ベンゾフェノン	5.00

【0078】

30

実施例10：リキッドメイクアップ用品

## 重量%

セテアレス-6 (脂肪アルコールとエチレンオキシドの 反応生成物) およびステアリルアルコール	7.00
セテアレス-25	5.00
ジメチコン	5.00
オクタン酸セテアリル	8.00
マカデミアナッツ油	5.00
プロピレングリコール	5.00
水	53.00
Sicovit ホワイトE 171	8.00
Sicomet ブラウン70 13E 3717	1.00
5' -デオキシ-5' -メチルチオアデノシン	適量
香料	適量
3-ベンゾフェノン	5.00

【0079】

実施例11：顔用ディーブクレンジング

## 重量%

水	65.60
コカミドプロピルベタイン	5.00

21

22

ヤシ油脂脂肪酸ナトリウム、動物性タンパク質加水分解物  
 エトキシ化硬化ヒマシ油 (40 E0)  
 ポリクオタニウム-44  
 ビサボロールrac.  
 パンテノール  
 香料  
 ヒドロキシエチルセルロース  
 5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシン  
 プロピレングリコール  
 ホホバワックス

8.00  
 2.00  
 7.70  
 0.20  
 1.00  
 0.50  
 2.00  
 適量  
 5.00  
 3.00

【0080】

実施例12：コンディショナー

重量%

セテアレス-6およびステアリルアルコール  
 セテアレス-25 (脂肪アルコールとエチレンオキシドの  
 反応生成物)  
 オクタン酸セテアリル  
 セテアレス-3  
 セテアリルアルコール  
 フィタントリオール  
 プロピレングリコール  
 ポリクオタニウム-11  
 パンテノール  
 酢酸レチニル  
 香料  
 5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシン  
 防腐剤  
 水

2.00  
 1.00  
 6.00  
 2.00  
 6.00  
 1.00  
 5.00  
 5.00  
 1.00  
 0.50  
 適量  
 適量  
 適量  
 70.50

【0081】

実施例13：ヘアワックス

重量%

ポリエチレングリコール-6  
 ポリエチレングリコール-75  
 流動パラフィン油  
 エトキシ化硬化ヒマシ油 (40 E0)  
 グリセロール  
 3-ベンゾフェノン  
 フィタントリオール  
 5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシン  
 香料  
 水

30.00  
 45.00  
 0.50  
 1.00  
 15.00  
 2.00  
 0.10  
 適量  
 適量  
 6.40

【0082】

実施例14：ふけ取り用ヘアトニック

重量%

アルコール  
 アロエベラ (10倍濃縮)  
 パンテノール  
 酢酸トコフェリル  
 エトキシ化硬化ヒマシ油 (40 E0)  
 アラントイン

45.00  
 1.00  
 1.00  
 0.50  
 0.50  
 0.10

23

24

動物性タンパク質加水分解物

1.50

1-(4-クロロフェノキシ)-1-(1H-イミダゾリル)-3,3'-ジメチル-2-  
ブタノン

0.30

香料

0.10

5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシン

適量

水

50.00

【0083】

実施例15：足用消臭スプレー

重量%

エトキシシ硬化ヒマシ油 (40 E0)

0.80

アルコール

20.00

ファルネソール

0.12

乳酸メンチル

0.08

1,2-プロピレングリコール

3.20

4-ベンゾフェノン

1.20

ヤシ油脂脂肪酸グリセロール (7 E0)

0.80

香料

適量

5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシン

適量

水

13.80

ブタン

60.00

【0084】

実施例16：ヘアスプレー

重量%

アミノメチルプロパノール

0.40

ジメチコンポリオール

0.030

アルコール

43.67

ペンタン

14.20

アクリレート/アクリルアミドコポリマー

3.40

香料

適量

5'-デオキシ-5'-メチルチオアデノシン

適量

ブタン類

2.40

イソブタン

35.90

BEST AVAILABLE COPY

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード (参考)

A 61 K 7/02

A 61 K 7/02

A

7/021

7/021

7/06

7/06

7/32

7/32

7/48

7/48

(72) 発明者 カール コルター

(72) 発明者 カリン, スパーリング

ドイツ連邦共和国 67117 リムバーゲン

ドイツ連邦共和国 67433 ノイスタット,

ホフ, ズデテンシュトラッセ 1

イム キルヒンストック 12

F ターム(参考) 4C083 AA082 AA112 AA122 AB152  
AB172 AB232 AB242 AB352  
AC012 AC022 AC062 AC072  
AC102 AC112 AC122 AC182  
AC212 AC242 AC302 AC342  
AC352 AC422 AC432 AC542  
AC642 AC682 AC712 AC852  
AC902 AD042 AD092 AD152  
AD162 AD172 AD282 AD352  
AD391 AD392 AD412 AD452  
AD512 AD532 AD572 AD602  
AD662 CC04 CC05 CC11  
CC17 CC23 CC33 DD08 DD22  
DD23 DD27 DD30 DD31 DD34  
DD35 DD41 DD45 EE06 EE12  
EE18 EE23